

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07188505 A**

(43) Date of publication of application: **25 . 07 . 95**

(51) Int. Cl

C08L 33/12
C04B 26/06
// C04B111:54

(21) Application number: **05333501**

(22) Date of filing: **27 . 12 . 93**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**

(72) Inventor: **TAO SADAMOTO**
IGA TOSHIO
MOTO TERUYUKI

(54) ACRYLIC RESIN PREMIX AND PRODUCTION OF ARTIFICIAL MARBLE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an acrylic resin premix having excellent kneadability and formability and a process for the production of an artificial marble having excellent weather resistance to enable outdoor placement by using the acrylic resin premix.

CONSTITUTION: This acrylic resin premix is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of an acrylic syrup containing unsaturated monomers composed mainly of methyl methacrylate and polymers composed mainly of

methyl methacrylate polymer as main components with (B) 180-260 pts.wt. of inorganic powder and (C) 60-140 pts.wt. of resin particles containing inorganic powder. The resin particle (C) containing inorganic powder is insoluble in methyl methacrylate, has methyl methacrylate absorption of 40-100wt.% after the immersion for 1 day and has a swelling degree of 22 with methyl methacrylate. This process for the production of an acrylic artificial marble comprises the thermal curing of a molding material produced by adding a polymerization initiator to the acrylic resin premix.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(17)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188505

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/12	L H U			
C 0 4 B 26/06				
// C 0 4 B 111:54				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-333501

(22) 出願日 平成5年(1993)12月27日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 田尾 貞躬

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒樹脂技術研究所内

(72) 発明者 伊賀 稔雄

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒樹脂技術研究所内

(72) 発明者 本 輝之

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒樹脂技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 アクリル樹脂ブリミックスおよび人工大理石の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 混練性と成形性に優れたアクリル樹脂ブリミックスおよび耐候性に優れ屋外設置可能なこのアクリル樹脂ブリミックスアクリルを用いた人工大理石の製造方法を提供するものである。

【構成】 メチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体とメチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマーを主成分とするアクリルシラップ (A) 100重量部に対して、無機粉末 (B) 180～260重量部と、無機粉末を含有する樹脂粒子 (C) 60～140重量部を配合してなり、前記無機粉末を含有する樹脂粒子

(C) は、メチルメタクリレートに不溶であり、メチルメタクリレートに対する1日経過後の吸油量が40～100重量%であり、かつ、メチルメタクリレートに対する膨潤度が2倍以下であるアクリル樹脂ブリミックスおよびこのアクリル樹脂ブリミックスに重合開始剤を含ませてなる成形材料を加熱硬化することによりアクリル人工大理石を得る人工大理石の製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体とメチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマーを主成分とするアクリルシラップ(A) 100重量部に対して、無機粉末(B) 180～260重量部と、無機粉末を含有する樹脂粒子(C) 60～140重量部を配合してなり、前記無機粉末を含有する樹脂粒子(C)は、メチルメタクリレートに不溶であり、メチルメタクリレートに対する1日経過後の吸油量が40～100重量%であり、かつ、メチルメタクリレートに対する膨潤度が2倍以下であるアクリル樹脂ブリミックス。

【請求項2】 無機粉末を含有する樹脂粒子(C)の平均粒径が0.1～3mmである請求項1記載のアクリル樹脂ブリミックス。

【請求項3】 無機粉末を含有する樹脂粒子(C)の比表面積が10～30m²/gの範囲である請求項1または2記載のアクリル樹脂ブリミックス。

【請求項4】 無機粉末を含有する樹脂粒子(C)は、細孔を有し、その全細孔容積が0.005～0.01ml/gであり、半径300オングストローム以下の細孔が全細孔の50容積%以上である請求項1から3までのいずれかに記載のアクリル樹脂ブリミックス。

【請求項5】 請求項1から4までのいずれかに記載のアクリル樹脂ブリミックスに重合開始剤を含ませてなる成形材料を加熱硬化することによりアクリル人工大理石を得る人工大理石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、アクリル樹脂ブリミックスおよび人工大理石の製造方法に関するものである。より詳しくは、混練性と成形性に優れたアクリル樹脂ブリミックスおよびこのアクリル樹脂ブリミックスを用いた人工大理石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 人工大理石は、一般には、天然大理石と同じ質感および色合いを有する石質骨材と樹脂より製造される。人工大理石は、耐水性および耐薬品性に優れ、しかも、質感および重量感等にも優れているため、キッチン天板、各種カウンタートップ、洗面化粧台、シャワー、床材、壁材、甲板、窓枠板、間仕切り板等の用途に使用されている。

【0003】 従来、不飽和ポリエステル樹脂を用いた人工大理石が知られている。しかし、この従来の人工大理石は、屋外暴露すると表面の白化が起こるため、屋外で長期間使用することが不可能であった。また、屋外暴露を行うと成型時に使用したガラス繊維が露出する等の欠点もあった。これらを改善するためにはアクリル樹脂を用いるのが有効であり、また、アクリル樹脂を使用すれば人工大理石をプレス成形法によって安価に製造することも可能となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来のアクリル樹脂を用いた人工大理石については、次のような問題を技術的に解決する必要があった。

① アクリル樹脂の単量体としてメチルメタクリレートをを用いた場合、沸点が100℃と低いため、プレス成形時の金型温度の上限に制約がある。プレス成形時の金型温度を下げると、成形に20～30分間もの長時間を要し、成形品の光沢も十分ではない。

② 【0005】 不飽和ポリエステル樹脂ブリミックスのようにコンパウンドのプレス流動中の粘度を十分に高めることが困難であるので、成形品表面に欠陥が生じ、透明感によってもたらされる高級感が成形品表面にみられず、成形性も十分とはいえない。

③ そこで、コンパウンド中の無機粉末の使用量を増やして粘度を十分に高めることにより、成形性を改善することが試みられたが、シェアが高くなり、混練性が低下するという新たな問題が発生する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、この発明は、第1に、メチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体とメチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマーを主成分とするアクリルシラップ(A) 100重量部に対して、無機粉末(B) 180～260重量部と、無機粉末を含有する樹脂粒子(C) 60～140重量部を配合してなり、前記無機粉末を含有する樹脂粒子(C)は、メチルメタクリレートに不溶であり、メチルメタクリレートに対する1日経過後の吸油量が40～100重量%であり、かつ、メチルメタクリレートに対する膨潤度が2倍以下であるアクリル樹脂ブリミックスを提供する。

【0007】 また、上記課題を解決するために、この発明は、第2に、上記アクリル樹脂ブリミックスに重合開始剤を含ませてなる成形材料を加熱硬化することによりアクリル人工大理石を得る人工大理石の製造方法を提供する。アクリルシラップ(A)を構成する成分の1つである、メチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体(A1)は、主体となるメチルメタクリレート単独であってもよいが、メチルメタクリレートと共重合できる不飽和単量体が併用されてもよい。併用するメチルメタクリレートと共重合できる不飽和単量体の種類は、特に制限はなく、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、グリシジルメタアクリレート、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などの単官能性の不飽和単量体、炭素原子数が2～20の1価アルコールまたは1価フェノールとアク

リル酸またはメタクリル酸とのエステル、炭素原子数が 2~20 の 2 価アルコールまたは 2 価フェノールとアクリル酸またはメタクリル酸とのモノエステル、アクリル酸および/またはメタクリル酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、ジメチロールエタン、トリメチロールエタン、テトラメチロールメタン、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスロトール、ジペンタエリスロトールなどの多価アルコールとの多価エステル、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等の多官能性の不飽和単量体等を挙げることができる。特に、多官能性の不飽和単量体は、アクリル人工大理石の耐汚染性および耐熱性を改善するために好ましく、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等が好適に使用される。

【0008】メチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体 (A1) におけるメチルメタクリレートの使用量は、不飽和単量体全体の 10~80 重量%であり、好ましくは 20~60 重量%である。メチルメタクリレートの使用量が、不飽和単量体全体の 10 重量%未満では、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の耐候性が低下する傾向がある。

【0009】メチルメタクリレートを主体とした不飽和単量体 (A1) として、前述のように、多官能性の不飽和単量体を用いるのは好ましく、多官能性の不飽和単量体の使用量は、不飽和単量体全体の 10~65 重量%であり、好ましくは 25~50 重量%である。この使用量が 10 重量%未満では、成形品の耐溶剤性等が低下する傾向がある。また、65 重量%を超えると、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の樹脂の架橋密度が高過ぎて、成形品が脆くなる傾向がある。

【0010】アクリルシラップ (A) を構成する他の成分である、メチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマー (A2) としては、たとえば、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートとエチルメタクリレートの共重合体、メチルメタクリレートとメチルアクリレートの共重合体、メチルメタクリレートとスチレンの共重合体等を挙げることができる。

【0011】アクリルシラップ (A) 中のメチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体 (A1) およびメチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマー (A2) の配合割合は、特に制限はないが、アクリルシラップ (A) 100 重量部中にメチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体 (A1) を 40~85 重量部使用する

中にメチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマー (A2) を 15~60 重量部使用するのが好ましい。メチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体 (A1) が 40 重量部未満では、アクリル樹脂ブリミックスを製造する際のコンパウンド粘度が高すぎて、混練時に発熱量が大きくなり、混練性が低下する傾向がある。メチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体 (A1) が 85 重量部を超えると、アクリル樹脂ブリミックスを成形する際に成形品の硬化収縮が大きく、クラック等が生じ易くなる傾向がある。

【0012】この発明のアクリルシラップ (A) は、メチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体 (A1) およびメチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマー (A2) 以外に、たとえば、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、重合禁止剤、着色顔料等の成分を含むことができる。アクリルシラップ (A) に含ませることができる紫外線吸収剤としては、たとえば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤であるチヌビン 320、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤である LA87 等が挙げられるが、必ずしも、これらに限定されない。これらの紫外線吸収剤は、1 種のみまたは 2 種類以上を併用することもできる。

【0013】前記紫外線吸収剤の使用量は、特に制限はないが、アクリルシラップ (A) 100 重量部に対して、0.1~2 重量部とするのが好ましい。紫外線吸収剤の使用量が 0.1 重量部未満では、十分に紫外線吸収作用を発揮することができず、紫外線吸収剤の使用量が 2 重量部を超えると、アクリル樹脂ブリミックスが高価となる傾向がみられる。

【0014】アクリルシラップ (A) に含ませることができるシランカップリング剤としては、たとえば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等が挙げられるが、必ずしも、これらに限定されない。これらのシランカップリング剤は、1 種のみまたは 2 種類以上を併用することもできる。

【0015】前記シランカップリング剤の使用量は、特に制限はないが、無機粉末 (B) 200 重量部に対して、1~3 重量部とするのが好ましい。シランカップリング剤の使用量が 1 重量部未満では、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品に十分な強度を付与することができず、シランカップリング剤の使用量が 3 重量部を超えると、アクリル樹脂ブリミックスが高価となる傾向がみられる。

【0016】アクリルシラップ (A) に含ませることができる重合禁止剤は、アクリル樹脂ブリミックスの保存安定性および成形性の向上等を目的として使用される。このような目的を達することができるのであれば、重合禁止剤の種類は、特に限定されないが、たとえば、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-

ブチルパーオキシソプロポキシカーボネート等が挙げられる。これらの重合禁止剤は、1種のみまたは2種類以上を併用することもでき、また、重合禁止剤の使用量には特に制限はない。

【0017】アクリルシラップ(A)は、任意の方法で製造することができる。アクリルシラップ(A)の製造方法としては、メチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマー(A2)をメチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体(A1)に溶解させる方法およびニード

10 ーでメチルメタクリレートを主体とする不飽和単量体(A1)とメチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマー(A2)を混練しながらメチルメタクリレートの重合体を主体とするポリマー(A2)を溶解させる方法が好ましく、高粘度のアクリルシラップとなる後者の方法がより好ましい。

【0018】アクリル樹脂ブリミックスを構成する成分である無機粉末(B)の種類は、特に制限はないが、たとえば、シリカ、タルク、クレイ、ガラス、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、アル

20 ミン酸カルシウム等を挙げることができる。これらの無機粉末の中でも、水酸化アルミニウム等の金属酸化物の水和物が、分散安定性および難燃性の点で好ましい。これらの無機粉末は、1種のみまたは2種類以上を併用することもできる。

【0019】無機粉末(B)の平均粒径は、好ましくは0.1~100 μ mであり、さらに好ましくは0.5~100 μ mである。平均粒径が0.1 μ m未満では、充填可能な量が極端に減少し、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の物性が低下する傾向がある。平均粒径が100 μ mを超えると、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の外観に影響を及ぼし、美観が損なわれる傾向がある。

【0020】無機粉末(B)の粒子の形状については、特に限定はなく、球状、棒状、鱗片状、破碎状、無定形等のいかなる形状の粒子を使用することが可能である。無機粉末の使用量は、特に制限はないが、アクリルシラップ(A)100重量部に対して、180~260重量部とするのが好ましい。無機粉末の使用量が180重量部未満では、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得

40 れる成形品の耐熱性および強度等の物性が低下する傾向がある。また、無機粉末の使用量が260重量部を超えると、アクリル樹脂ブリミックスを製造する際に、後述の無機粉末を含有する樹脂粒子(C)の投入後の混練が困難となる傾向がある。

【0021】この発明のアクリル樹脂ブリミックスは、無機粉末を含有する樹脂粒子(C)〔以下、「無機粉末を含有する樹脂粒子」を単に「樹脂粒子」ということがある。〕を含んでおり、これはメチルメタクリレートに不溶である。前記樹脂粒子(C)を構成する無機粉末の

種類は、特に制限はないが、たとえば、シリカ、タルク、クレイ、ガラス、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、アルミン酸カルシウム等を挙げることができる。樹脂粒子(C)を構成する無機粉末の中でも、水酸化アルミニウム等の金属酸化物の水和物が、コンパウンド安定性およびアクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の難燃性の点から好ましい。これらの樹脂粒子(C)を構成する無機粉末は、1種のみまたは2種類以上を併用することもできる。

【0022】樹脂粒子(C)を構成する無機粉末の平均粒径は、好ましくは0.1~100 μ mであり、さらに好ましくは、0.5~100 μ mである。無機粉末の平均粒径が0.1 μ m未満では、樹脂粒子(C)製造の際のコンパウンド安定性が低下したり、無機粉末の充填量が制約される傾向がある。無機粉末の平均粒径が100 μ mを超えると、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の外観に影響を及ぼし、美観が損なわれる傾向がある。

30 【0023】樹脂粒子(C)を構成する無機粉末の粒子の形状については、特に限定はなく、球状、棒状、鱗片状、破碎状、無定形等のいかなる形状の粒子を使用することができる。樹脂粒子(C)を構成する無機粉末の使用量は、特に制限はないが、好ましくは樹脂粒子(C)の50~80重量%使用される。無機粉末の使用量が樹脂粒子(C)の50重量%未満では、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の強度が低下し、無機粉末の使用量が樹脂粒子(C)の80重量%を超えると、樹脂粒子(C)の製造の際に後述の樹脂との混合が困難となる。

【0024】樹脂粒子(C)を構成する樹脂は、熱硬化性樹脂であれば特に制限はなく、たとえば、架橋したアクリル樹脂、架橋したスチレン、架橋したポリエステル等を挙げることができる。これらの樹脂は、1種のみまたは2種類以上を併用することもできる。この中でも、架橋したアクリル樹脂を使用するのが好ましく、架橋したアクリル樹脂としては、たとえば、架橋したポリメチルメタクリレート、架橋したポリメチルアクリレート、架橋したポリブチルメタクリレート、架橋したポリブチルアクリレート、架橋したポリグリシジルメタクリレート等を挙げることができる。

【0025】樹脂粒子(C)を構成する樹脂の使用量は、特に制限はないが、樹脂粒子(C)の20~50重量%とするのが好ましい。樹脂粒子(C)の20重量%未満では、樹脂粒子(C)を製造する際に各構成成分の混合が困難となり、樹脂粒子(C)の50重量%を超えると、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の物性が低下する傾向がある。

【0026】樹脂粒子(C)を構成する成分として、また、着色剤を加えることができる。この発明のアクリル

樹脂ブリミックスに重合開始剤を含ませてなる成形材料を加熱硬化してアクリル人工大理石とした際に、樹脂粒子(C)に着色剤を加えておくと、御影調等のさまざまな柄を出すことができるので好ましい。前記着色剤としては、たとえば、カーボンブラック、アニリンブラック、酸化チタン、ベンガラ、黄鉛、コンジョウ等を挙げることができる。これらの着色剤は、1種のみまたは2種類以上を併用することもできる。

【0027】樹脂粒子(C)は、任意の方法で製造することができ、製造方法に特に制限はないが、たとえば、プレス、注型等で熱硬化して得られる無機粉末入りの樹脂成形物を粉砕後に分級して製造する方法等が挙げられる。なかでも、樹脂粒子(C)の製造方法としては、樹脂粒子(C)を構成する樹脂の単量体成分および無機粉末等をブレンダーで十分に混練して得た注型用コンパウンドを、あらかじめ組み立てられた注型板に注いで加熱硬化・後硬化した後、得られた硬化物を粗粉砕してから、クラッシャーミル等で微粉砕し、フルイで分級する樹脂粒子(C)の製造方法や、前記樹脂粒子(C)を構成する樹脂およびその単量体成分、無機粉末等をニーダーで十分に混練して得た注型用コンパウンドを、平板等にプレス成形し、得られた成形品を上記と同様の方法で粉砕・分級する樹脂粒子(C)の製造方法が好ましい。

【0028】樹脂粒子(C)のメチルメタクリレートに対する1日経過後の吸油量は、樹脂粒子をメチルメタクリレートに接触させてから、1日経過した後に樹脂粒子に含まれるメチルメタクリレートの重量%で示される。樹脂粒子(C)のメチルメタクリレートに対する1日経過後の吸油量は、通常40~100重量%である。また、樹脂粒子のメチルメタクリレートに対する1日経過後の吸油量は、好ましくは50~100重量%であり、さらに好ましくは60~100重量%である。

【0029】樹脂粒子(C)のメチルメタクリレートに対する初期吸油量は、樹脂粒子をメチルメタクリレートに接触させてから、5分間経過した後に樹脂粒子に含まれるメチルメタクリレートの重量%で示され、通常40~80重量%である。また、樹脂粒子のメチルメタクリレートに対する初期吸油量は、好ましくは40~70重量%であり、さらに好ましくは40~60重量%である。

【0030】樹脂粒子(C)のメチルメタクリレートに対する1日経過後の吸油量は、初期吸油量よりも大きいのが好ましい。樹脂粒子(C)のメチルメタクリレートに対する膨潤度は、メチルメタクリレートに樹脂粒子(C)を加え、直後および1日経過後の体積の比で示される。この膨潤度は、2倍以下が好ましく、1倍以下がさらに好ましい。膨潤度が2倍を超えると、アクリル樹脂ブリミックスを加熱硬化したアクリル人工大理石は、樹脂粒子とマトリックスとの境界がぼやけた意匠になる。

【0031】樹脂粒子(C)の平均粒径は、特に制限はないが、0.1~3mmの範囲が好ましい。平均粒径が0.1mm未満では、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の表面に欠陥が生じやすく、平均粒径が3mmを超えると、薄肉の成型品を製造しにくくなる傾向がある。樹脂粒子(C)の比表面積は、特に制限はないが、10~30m²/gの範囲が好ましい。比表面積が10m²/g未満では、吸油量が小さく成形性が低下するし、比表面積が30m²/gを超えると、最大吸油量が大きくなるのにともない、初期吸油量が大きくなるので、混練性が低下する。

【0032】樹脂粒子(C)は、細孔を有しており、その全細孔容積について、特に制限はないが、全細孔容積が0.005~0.01ml/gあるのが好ましく、中でも半径300オングストローム以下の細孔が全細孔の50容積%以上あるのが好ましい。半径300オングストローム以下の細孔が全細孔の50容積%未満では、細孔が大きいため混練中に最大吸油量に近くなるため、混練性が低下する。

【0033】樹脂粒子(C)の使用量は、特に制限はないが、アクリルシラップ(A)100重量部に対して、60~140重量部とするのが好ましい。樹脂粒子

(C)の使用量が60重量部未満では、アクリル樹脂ブリミックスを成形して得られる成形品の表面に欠陥が生じやすく、樹脂粒子(C)の使用量が140重量部を超えて使用すると、アクリル樹脂ブリミックスが高価となり、また、アクリル樹脂ブリミックス製造時に高粘度となって混練が難しくなる傾向がある。

【0034】この発明のアクリル樹脂ブリミックスは、アクリルシラップ(A)、無機粉末(B)、無機粉末を含有する樹脂粒子(C)からなるが、必要に応じて、繊維補強剤、重合開始剤、離型剤、着色剤、難燃剤、改質剤、安定剤等を添加することができる。アクリル樹脂ブリミックスに添加することができる繊維補強剤は、繊維をバインダーで固めた繊維束からなるものである。その繊維の素材としては、たとえば、ガラス、溶融シリカ、炭素、窒化ホウ素、アルミナ、ジルコニア、アルミニウム等の無機質を挙げることができる。これらの繊維補強剤は、1種のみまたは2種類以上を併用することもできる。繊維補強剤の中でも、強化ガラス繊維が好ましい。

【0035】前記繊維補強剤の粒径は特に限定されず、また、その使用量についても、特に制限はないが、アクリル樹脂ブリミックス全体の4~9重量%とするのが好ましい。繊維補強剤の使用量が樹脂粒子(C)の4重量%未満では、成形品に十分な強度を付与することができないし、繊維補強剤の使用量が樹脂粒子(C)の9重量%を超えると、繊維補強剤が樹脂に含浸しにくく、アクリル樹脂ブリミックスが高価となる傾向がある。

【0036】アクリル樹脂ブリミックスに添加することができる重合開始剤は、特に制限はないが、ラジカル重

合開始剤が好ましく、たとえば、過酸化ベンゾイル、シクロヘキサノンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチルヘキサノール、2, 5-ジヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、ジ (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシビバレート、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、1 種のみまたは2 種類以上を併用することもできる。

【0037】前記重合開始剤の使用量は、特に制限はないが、アクリルシラップ (A) 100 重量部に対して、0. 3~2. 0 重量部とするのが好ましい。重合開始剤の使用量が0. 3 重量部未満では、アクリル樹脂ブリミックスを十分に成形できず、しかも、得られる成形品の耐熱性および強度等の物性が低下することがあり、重合開始剤の使用量が2. 0 重量部を超えると、アクリル樹脂ブリミックスが高価となる傾向がある。

【0038】アクリル樹脂ブリミックスに添加することができる離型剤としては、たとえば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等を挙げることができるが、必ずしも、これらに限定されない。これらの離型剤は、1 種のみまたは2 種類以上を併用することもできる。前記離型剤の使用量は、特に制限はないが、アクリルシラップ (A) 100 重量部に対して、1~5 重量部とするのが好ましい。離型剤の使用量が1 重量部未満では、十分に離型作用を発揮することができず、離型剤の使用量が5 重量部を超えると、アクリル樹脂ブリミックスの成形性が低下する傾向がある。

【0039】アクリル樹脂ブリミックスに添加することができる着色剤としては、たとえば、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄等を挙げることができるが、必ずしも、これらに限定されない。これらの着色剤は、1 種のみまたは2 種類以上を併用することもできる。前記着色剤の使用量は、特に制限はないが、アクリルシラップ (A) 100 重量部に対して、0~10 重量部とするのが好ましい。着色剤の使用量が10 重量部を超えると、アクリル樹脂ブリミックスの成形性に悪影響を及ぼすことがある。

【0040】この発明のアクリル樹脂ブリミックスを製造する方法は、特に限定はなく、アクリル樹脂ブリミックスを構成する各成分を任意の順番で混合または一度に混合して製造される。この発明のアクリル樹脂ブリミックスは、通常は高粘度であることが多いために、ニーダ

ーを用いて各成分を混練して好ましく製造される。この発明のアクリル樹脂ブリミックスに重合開始剤を含ませる成形材料を加熱硬化することによってアクリル人工大理石を製造することができる。

【0041】前記成形材料に含まれる重合開始剤としては、アクリル樹脂ブリミックスに添加することができる前述の重合開始剤が好ましく使用される。前記成形材料は、製造後であればいつでも加熱硬化することができ、成形材料を製造してから加熱硬化するまでの時間については、特に限定はないが、通常では、前記成形材料の製造直後では樹脂と無機粉体等のフィラー間の界面のなじみが十分でないことが多く、しかも、成形材料の成形性が安定していないことが多いために、前記成形材料の製造直後に成形すると、得られたアクリル人工大理石にクラック発生等の問題が生じ易い。このような問題点を解消し、成形性を安定させるために、1 日以上静置することが好ましく、また、1 日以上静置することは、樹脂粒子 (C) の吸油特性からも好ましい。

【0042】成形材料を加熱硬化する方法は、特に限定されず、たとえば、圧縮成形、押出し成形、射出成形、移送成形等の任意の方法で行われる。加熱硬化は必ずしもこれらの方法だけで終了する必要はなく、必要に応じて、これらの方法を行った後、ポストキュアを行って加熱硬化を終了させることもできる。成形に使用される金型の材質についても、特に限定されず、たとえば、金属、ガラス、セラミックス、樹脂等の任意の材質の金型を使用できる。

【0043】成形材料を加熱硬化する成形圧は、特に制限はなく、任意の成形圧で成形できるが、好ましくは、20~250 kg/cm² の範囲の成形圧より選ばれる。成形圧が20 kg/cm² 未満であれば、成形時の充填が不十分となり成形性が低下する傾向がある。また、成形圧が250 kg/cm² を超えると、金型に損傷の恐れがある。成形材料を加熱硬化する成形温度は、特に制限はなく、任意の成形温度で成形できるが、好ましくは、80~150℃ の範囲の成形温度より選ばれる。成形温度が80℃ 未満であれば、1 回の成形作業に長時間要し、成形サイクルが長くなり、つやがおちる傾向がある。また、成形温度が150℃ を超えると、成形時の発泡により得られるアクリル人工大理石の物性が低下する傾向がある。

【0044】

【作用】この発明のアクリル樹脂ブリミックスは、従来にはない比表面積、細孔、平均粒径、膨潤度を有する樹脂粒子を含有している。この樹脂粒子は、熱硬化した樹脂であり、表面がポーラスで、しかも、ポア径が微小である性質を有し、平均粒径が通常のフィラーよりも大きい特性を有している。樹脂粒子の1 日経過後の膨潤度が低い性質は、樹脂粒子が熱硬化されたものであることに起因している。

【0045】樹脂粒子のメチルメタクリレートに対する

初期吸油量が、比較的低い特性を有しているために、各構成する成分を混合してアクリル樹脂ブリミックスを製造する際の粘度の上昇を抑制して十分に混練することができる。その結果、無機粉末および繊維補強剤を十分に分散・含浸させてなるアクリル樹脂ブリミックスが得られる。また、樹脂粒子のメチルメタクリレートに対する1日経過後の吸油量が初期吸油量よりも多い特性を有しているため、成形材料の粘度を高めて成形性を向上させることが可能となる。

【0046】この発明のアクリル人工大理石の製造方法は、上記のような混練性に優れたアクリル樹脂ブリミックスを使用し、アクリル樹脂ブリミックスを製造後に1日以上静置することによって、樹脂粒子のメチルメタクリレートに対する吸油量が多くなり、成形材料の粘度を高めることができ、その結果、成形性を向上させることが可能となる。

【0047】

【実施例】以下、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。なお、「部」は、重量部を示す。

—実施例1—

メチルメタクリレート20部、トリメチロールプロパントリメタクリレート25部、スチレンモノマー15部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2部、

チヌピン320を0.5部の混合溶液に、ポリメチルメタクリレート40部を溶解して、アクリルシラップを得た。このアクリルシラップと水酸化アルミニウム220部、ステアリン酸亜鉛2部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5部を双腕型ニーダーで粘度が一定になるまで混練した後、前記混練したコンパウンドにガラスチョップドストランドRES06BM6（日本板硝子（株）製）を、これを添加した後のコンパウンド全体の7重量%となる量を加えて、ガラス繊維が完全に解せんし、コンパウンドに十分含浸するまで混練した。ついで、マーベキャストY-BK（（株）日本触媒製）を100部加えてコンパウンドに十分含浸するまで混練して混練性を調べた。得られたコンパウンドをブリフォームした後、密封し、25℃で1日間静置して熟成した。熟成後のコンパウンドを、チャージパターン100×100×50mmで、金型温度130/120℃（上型/下型）、成形圧力100kg/cm²で5分間保持して成形し、寸法が300×300×6mm厚の成形品が得られた。コンパウンド調製時の混練性および得られたアクリル人工大理石の成形性は優れており、結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
アクリル樹脂シラップ	ポリメチルメタクリレート*1	40部	35部	45部
	メチルメタクリレート	20部	25部	15部
	スチレンモノマー	15部	15部	15部
	トリメチロールプロパントリメタクリレート	25部	25部	25部
添加剤	γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン*2	2部	2部	2部
	チヌピン320	0.5部	0.5部	0.5部
無機粉末	水酸化アルミニウム H-320	220部	250部	190部
樹脂粒子	マーベキャストY-BK *3	100部	70部	130部
離型剤	ステアリン酸亜鉛	2部	2部	2部
重合開始剤	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	0.5部	0.5部	0.5部
繊維補強剤	ガラスチョップドストランド RES06BM6 *4	7重量%	5重量%	9重量%
	混練性	○	○	○
	成形品の表面光沢	◎	○	○
	成形品の表面欠陥	無	無	無

*1 スミベックB（住友化学（株）製）

*2 KBM-503（信越化学（株）製）

*3 （株）日本触媒 製

*4 日本板硝子（株）製

【0049】—実施例2～3—

表1に示されている成分を同表に示す使用量用いて、実施例1と同様にして、アクリル人工大理石が得られた。実施例2および3ともに、コンパウンド調製時の混練性

および得られたアクリル人工大理石の成形性は優れており、結果を表1に示す。

【0050】—比較例1～4—

表2に示されている成分を同表に示す使用量用いて、実

施例1と同様にして、アクリル人工大理石が得られた。各比較例において、コンパウンド調製時の混練性および得られたアクリル人工大理石の成形性を調べて結果を表2に示す。比較例1では、樹脂粒子の代わりに、寒水砂（株）日東粉化製のタイプ1厘）を使用したが生成形性が悪い。比較例2では、樹脂粒子を使用せず、無機粉末およびガラス繊維の使用量を増やしたが、得られたアクリル人工大理石の成形性は十分ではない。比較例3でも、得られたアクリル人工大理石の成形性は十分ではない。比較例4では、コンパウンド調製時の混練性が悪く、成形品の外観も良くない。

【0051】
【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
アクリル樹脂シラップ	ポリメチルメタクリレート #1	40部	30部	45部	45部
	メチルメタクリレート	20部	35部	15部	15部
	スチレンモノマー	15部	15部	15部	15部
	トリメチロールプロパントリメタクリレート	25部	20部	25部	25部
添加剤	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン #2	2部	2部	2部	2部
	チヌビン320	0.5部	0.5部	0.5部	0.5部
無機粉末	水酸化アルミニウム B-320	220部	0部	220部	200部
	水酸化アルミニウム B-310	0部	300部	0部	0部
樹脂粒子	マーベキャストY-BK #3	0部	0部	60部	160部
	寒水砂 #4	100部	0部	0部	0部
離型剤	ステアリン酸亜鉛	2部	2部	2部	2部
重合開始剤	1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	0.5部	0.3部	0.5部	0.5部
	1-ブチルパーオキシイソプロポキシカーボネート	0.5部	0.7部	0.5部	0.5部
繊維補強剤	ガラスチョップドストランド RES06BM6 #5	7重量%	10重量%	7重量%	4重量%
	混練性	○	○	○	×
	成形品の表面光沢	△	△	×	×
	成形品の表面欠陥	有	有	有	有

#1 スミベックB（住友化学（株）製）

#2 KBM-503（信越化学（株）製）

#3 （株）日本触媒 製

#4 タイプ1厘：30メッシュバスター70メッシュオン（（株）日東粉化 製）

#5 日本板硝子（株）製

【0052】上記の実施例1～3および比較例1で使用したマーベキャストY-BKおよび寒水砂の物性を表3に示す。これらの物性の測定方法を以下の1～5に示す。

1. メチルメタクリレートに対する吸油量の測定方法

不織布製のティーバック（ホッチキスを取り開いた寸法：5cm×15cm）を用意し、ティーバックのホッチキスを取り除いて、ティーバックの袋に破れおよびピンホール等のないことを確認した後、ティーバックの袋を精秤した（この値をS₀、gとする。）。サンプル約2gを葉包紙に秤取し、ティーバックの袋のW型の折り込みの底部を広げずに両口より、約1gずつサンプルを入れて精秤した（この値をS₁、gとする。）。ティーバックの袋に付いた木綿糸をホッチキスで固定して、メチルメタクリレート100mlを入れたビーカーのほぼ中央

メチルメタクリレート S₂ - S₁

$$\text{対する吸油量} = \frac{S_2 - S_1}{S_1 - S_0} \times 100 \quad (\text{重量}\%)$$

2. メチルメタクリレートに対する膨潤度の測定方法

メスシリンダーにメチルメタクリレートとサンプルを入

部に浸すと同時に、ストップウォッチを始動させる。手持ちの紙部は濡らさぬように、ビーカーの外へ出して、メチルメタクリレートの蒸発を防ぐためにアルミホイルでビーカーを覆った。なお、ティーバックが液面より露出する場合は、メチルメタクリレートを適宜補充した。所定時間後、ティーバックの紙部を引き上げ、ビーカーの壁面で5秒間静置した後、ティッシュペーパー3枚を4つ折りにした上に置いた。10秒間後にビーカーにティーバックを入れ、すぐにアルミホイルで密閉して、精秤した（この値をS₂、gとする。）。サンプルをティーバックに入れずに空白を上記と同様に行い空白値を求めた（この値をS₀、gとする。）。

【0053】メチルメタクリレートに対する吸油量は、下式により算出される。

れ、メスシリンダーに入れた直後および1日後のサンプルの体積を測定し、その比率をメチルメタクリレート対

する膨潤度とした。

3. 平均粒径の測定方法

標準ふるいでふるい分けを行った。ふるいの網目の大きさ毎に網目を通過する粒子の重量分布を求め、累積重量が全粒子重量の50重量%に相当する網目の大きさを平均粒径とした。

4. 比表面積の測定方法

(株) 湯浅アイオニクス製のモノソープBを使用して、窒素吸着法で測定した。

5. 細孔分布の測定方法

(株) 湯浅アイオニクス製のオートソープ6を使用して、窒素吸着法で測定した。

【0054】

【表3】

			マーベキャスト Y-BK #1	寒水砂 1厘 #2
1	メチルメタクリレート に対する吸油量	5分間後	60重量%	25重量%
		1日後	70重量%	25重量%
2	メチルメタクリレートに対する 膨潤度		1	1
3	網目を 通過する 粒子量	0.5 mm 網目通過	55重量%	100重量%
		0.25 mm 網目通過	12重量%	35重量%
		0.177mm 網目通過	2重量%	16重量%
		0.105mm 網目通過	0重量%	9重量%
	平均粒径		0.25~0.5 mm	0.25~0.5 mm
4	比表面積		16.8 m ² /g	0.3 m ² /g
5	細孔	全細孔容積	0.007 ml/g	0.001 ml/g
		半径300Å以下の 細孔	全細孔の 55容積%	全細孔の 50容積%

#1 (株) 日本触媒 製

#2 (株) 日東粉化 製

【0055】表3より5分間後および1日後のメチルメタクリレートに対する吸油量を比較すると、寒水砂は5分間後および1日後の吸油量に差がなく、しかも、その吸油量はマーベキャストY-BKより低いものに対して、
30 マーベキャストY-BKは時間の経過とともに、吸油量が増えている。マーベキャストY-BKの比表面積は寒水砂の50倍以上も大きく、細孔容積も同様に大きい。また、マーベキャストY-BKは、1日後にメチルメタクリレートに対してほとんど膨潤しない。

【0056】

【発明の効果】従来のアクリル樹脂ブリミックスは、成形時に粘度を上げるのが困難であるために、アクリル樹脂ブリミックス中に無機粉末を多量に使用する必要があり、その結果、アクリル樹脂ブリミックスを製造する際
40 にシェアが高くなって混練性が低下するという問題があった。また、短時間でアクリル樹脂ブリミックスを成形する場合、成形効率向上を目的として高温で成形すると、金型付着のために成形品表面の転写性が悪く、成形品は透明感に欠けたものとなり、成形性に問題があった。これに対して、この発明のアクリル樹脂ブリミックスに使用される樹脂粒子のメチルメタクリレートに対す

る初期吸油量が、比較的低い特性を有し、各成分を混合してアクリル樹脂ブリミックスを製造する過程においては、粘度が適度に低いために、無機粉末の分散および繊維補強剤の含浸を十分にすることができ、良好な混練性を有している。また、樹脂粒子のメチルメタクリレートに対する1日経過後の吸油量が、初期吸油量よりも多い特性を有しているので、成形材料の粘度を高めて成形性を向上させることが可能である。

【0057】この発明のアクリル人工大理石の製造方法は、混練性に優れたアクリル樹脂ブリミックスを使用し、アクリル樹脂ブリミックスを製造後に1日以上静置することによって、樹脂粒子のメチルメタクリレートに対する吸油量が多くなり、成形材料の粘度を高めることが
40 ことができ、アクリル人工大理石を成形性よく製造することができる。

【0058】この発明のアクリル樹脂ブリミックスからは、樹脂粒子とマトリックスの色調を調整することにより、両者間に明確な境目を有する御影調の成形品を得ることができる。また、樹脂粒子とマトリックスの色調を調整することにより、単一色の成形品を得ることができる。